

A Cs⁺ ion adszorpciójának vizsgálata agyagásványon

DARAB KATALIN és T. SCHÖNFELD

*Vizgazdálkodási Tudományos Kutató Intézet Budapest, és
Tudományegyetem Szervetlen és Fizikai-Kémiai Intézete,
Bécs*

A maghasadási reakciók tanulmányozásával és alkalmazásával kapcsolatban mindinkább előtérbe kerül ezen reakciók rádióaktív termékeinek, elsősorban pedig a hosszúfelezési-idejű hasadási termékek geológiai és biológiai körforgalmának vizsgálata. Ezek a termékek a levegő, esővíz, felszíni vizek útján a talajba jutva bekapcsolódnak az elemek biológiai körforgásába, s a talaj — növény — élő-szervezetek — talaj utat megtéve ezekben felhalmozódnak. Felhalmozódásuk mértéke függ elsőként ezen elemek kémiai és fiziko-kémiai sajátságaitól, a közegtől így pl. a talaj, növény sajátságaitól, amelybe jutnak. Számos kísérlet mutatja azt, hogy a megkötődés mértéke függ a hasadási termékek milyenségétől. ROMNEY et al. [10] különböző növényeknél vizsgálva (árpa, bab, répa stb.) a rádióaktív hasadási termékek felvételének mértékét, arra a megállapításra jutottak, hogy a különböző növények által felvett rádióaktív anyagok mennyisége különböző volt, sőt egyes növényen belül a különböző növényi részek (gyökér, szár, stb.) megkötőképessége is eltérő volt, azonban általában keveset kötöttek meg a növények az általuk vizsgált elemek közül Y-91; Ra-106; Cs-137-ből míg a Sr-90 felvétele igen jelentős volt. Hasonló eredményre jutottak EDWARSON és társai [1] Sr-90; Ra-106; Cs-137; Ce-144-el végzett vizsgálataik során. Mind ők, mind más szerzők [2, 5, 6, 8, 9] arra a megállapításra jutottak, hogy ezen elemek különböző mértékű felhalmozódása a növényben szoros kapcsolatban van a talaj tulajdonságaival s a talajban való megkötődésük mértékével és formájával. Különösen érdekes ilyen szempontból a Sr-90- és Cs-137 adszorpciójának és felvehetőségének összehasonlítása. A rendelkezésre álló irodalmi adatok [2, 3, 7, 11] egybehangzóan mutatják, hogy a Sr-90 a talajban kicserélhető formában kötődik meg, s megkötődésének, valamint felvehetőségének mértéke szoros összefüggésben van a talaj kalcium, elsősorban kicserélhető kalcium tartalmával. Számos törekvés van arra, hogy ezt az összefüggést számszerűleg is kifejezzék. Így RUSSEL és SCHOFIELD [11] a növény—talaj és talaj—oldat faktorok párhuzamba állításával, FREDRIKSSON és ERIKSSON [3] az ún. O. R. érték, FOWLER és CHRISTENSON [2] az ún. diszkriminációs faktor bevezetésével igyekeznek a kérdést megközelíteni. Mindezen faktorok közös vonása, hogy a növények Ca és Sr tartalmának arányát a talaj felvehető Sr és Ca tartalmának arányával állítják szembe, ami csak a talaj Sr-ának kicserélhető formája esetén lehetséges. Azonos nézetet képvisel KLECHKOVSKY [7] is ebben a tekintetben megállapítva azt, hogy a talajban a Ca⁺⁺ úgy viselkedik, mint a Sr-90 inaktív hordozója s a Ca : Sr-90 arányának megváltozásával a talaj folyadék fázisában arányosan változik a

Ca⁺⁺ és Sr-90 ionok adszorpciójának mértéke a talaj felületén. Sokkal kevésbé egybehangzóak a vélemények a Cs⁺-137 megkötődésével kapcsolatban. A növényi kísérletek, mint már arra utaltunk, azt mutatják, hogy a növény ezt az elemet csak kevésbé asszimilálja. Ezt a jelenséget a Cs⁺-137-nek a talajon való erős adszorpciójával magyarázzák. Így FREDRIKSSON és ERIKSSON [3] megállapítják, hogy a Cs olyan erősen kötődik meg a talajban, hogy a növény jelentősebb mértékben felvenni nem tudja. KLECHKOVSKY [7] a Cs-t úgy tárgyalja, mint olyan elemet, melyet a Sr mellett legerősebben adszorbeál a talaj, s a Sr-al együtt úgy tekinthetők, mint a talaj mikrokomponensei, míg a periódusos rendszerben hozzájuk közelálló Ca és K a megfelelő makrokomponenseknek tekinthetők. Ebből következne, hogy hasonlóan mind a Sr esetében a Ca, a Cs esetében a talaj felvehető K tartalma kell hogy befolyásolja a megkötődés és a felvehetőség mértékét. MENZEL [8] tenyészedény kísérletei során azt találta, hogy az egyvegyértékű kationok Rb-86, Cs-137 felvehetősége fordítva arányos a talaj felvehető K tartalmával. Hasonló megállapításra jut GRAHAM [4] megállapítva, hogy a növények nagy Cs felvétele mérsékelt K tartalommal kapcsolatos. KLECHKOVSKY [7] szerint a talaj jóval több Cs⁺-ot adszorbeál mint azt az oldat K⁺:Cs⁺ arányától várnánk. FREDRIKSSON és ERIKSSON [3] szerint a Cs különösen erősen kötődik meg, ha a talaj illitben gazdag s NH₄⁺, valamint K⁺ megkötőképesége nagy. Megállapítja azonban azt is, hogy Cs⁺-137-ét inaktív hordozóval adva a hordozó mennyiségének növekedésével erősebben nő a növény által felvett Cs⁺ mennyisége, hasonló a hatás K⁺ ion mennyiségének növekedésénél is, amit azzal magyaráz, hogy a talaj adszorpció képessége Cs⁺-ra kicsi, s bizonyos az agyagásványok kristályrácsában levő specifikus helyekkel kapcsolatos.

A fenti eredmények azt mutatják, hogy a Cs⁺-137 ion adszorpciója ellenében a Sr-90-el nem tekinthető egyszerű kicserélődési adszorpciónak, s ezen elem adszorpciójában az agyagásványok sajátosága, kristályrácsszerkezete fontos szerepet kell hogy játszon. Ezen folyamatok tanulmányozására szükségesnek látszott a Cs⁺ ion adszorpció mértékének és lefolyásának vizsgálata modellanyagokon különböző Ca⁺⁺, K⁺ és Cs⁺ ion tartalmú oldatokkal.

Modellanyagul : montmorillonit, illit és kaolinit szolgáltak.

A modellanyagok ásványtani leírása és az agyagásványok előkészítése

Montmorillonit (Santa-Rita): Mind a DTA felvétel, mind a mikroszkopikus, valamint kémiai vizsgálatok igen nagy tisztaságú anyagnak mutatják. Szennyezésként mintegy 3% Si-ot tartalmaz szabad kvarc formájában. A mikroszkópos vizsgálatok szerint a nem agyag jellegű szennyezés 3% (kvarc, mangánoxid, limonit). Elektronmikroszkópos felvétele igen nagy felületű határozatlan körvonalú anyagnak mutatja. A teljes kémiai elemzés adataiból számított koordinációs szám megfelel a montmorillonit típusú agyagásványok koordinációs számának. Adszorpciós kapacitása: 122 mg eé/100 g.

Illit (Fithiana): Szennyezésként szideritet, szulfidot és széntartalmú anyagokat tartalmaz. DTA görbéje mutatja az illitekre jellemző *endotherm-exotherm* csúcsot 900 C°-on. Elektronmikroszkópos felvétel szerint szerkezeteleg a montmorillonit és muscovit között van. Adszorpciós kapacitása 25,0 mg eé/100 g.

Kaolinit (Lewistown): Elsősorban meszes szennyeződést tartalmaz. Összes szennyezés 2,56%. DTA görbéje tipikus kaolinit görbe. A mikroszkópos

felvétel lemezes, finom mozaikszerű szerkezetet mutat. Adszorpciós kapacitása: 7 mg e^+ /100 g.

A mintákat golyósmalomban elporítottuk, majd vizes szuszpenziójából a 0,02 mm \varnothing részeket leiszapoltuk, szárítottuk.

A leiszapolt részt H-formává alakítottuk át 0,2 n ecetsavval kezelve. Az agyagásvány ecetsav arány 1 : 50 volt. Az ecetsavas szuszpenziót 1 órát ráztuk, 24 órát állni hagytuk, dekantáltuk, majd újból feltöltöttük 0,2 n CH_3COOH -val. Ezt mindaddig ismételtük míg az oldat Ca-reakciót már nem mutatott. Ezután a sav felesleget deszt. vízzel kimostuk. (Feltöltés deszt. vízzel, rázás, állás, centrifugálás, ismételve a semleges pH-ig.) A H-agyagásványokat 1 n CaCl_2 -al kezeltük az előbbihez hasonló módon a savas reakció kimaradásáig, majd deszt. vízzel mostuk a Cl^- reakció megszűnéséig.

Kicserélődési vizsgálatok Ca-mal telített és természetes agyagásványokon

Vizsgáltuk Ca-montmorilloniton, Ca-illithen és Ca-kaoliniten a Cs^+ -137 adszorpcióját a következő kezelésekben:

1. Ca-agyagásvány + 0,25 mol CaCl_2
2. „ + 0,25 „ CaCl_2 + 0,0012 mol KCl
3. „ + 0,25 „ CaCl_2 + 0,025 „ „
4. „ + 0,25 „ CaCl_2 + 0,0001 „ CsCl
5. „ + 0,25 „ CaCl_2 + 0,001 „ CsCl
6. „ + 0,25 „ CaCl_2 + 0,025 „ $\text{KCl} + 10^{-4}$ mol CsCl

A megfelelő vizes oldattal szuszpenziót készítettünk a Ca-agyagásványból, három napig állni hagytuk, majd 19,5 ml-t pipettáztunk ki Erlenmeyer lombikban és 0,5 ml aktív oldattal jeleztük. Az oldat aktivitása kb. $0,03\mu\text{C}$ volt. Az oldat agyagásvány arány úgy volt megválasztva, hogy a 0,5 ml aktív oldat hozzáadása után a kellő aránya 50 : 1 legyen. Huszonnégy óráig állni hagytuk, majd centrifugáltuk, az oldat tisztájából 2×3 ml-t kipipettáztunk és aktivitását γ spektrométeren mértük. Az oldat eredeti s egyensúlyi aktivitásából, figyelembe véve az oldat térfogatát s az agyag súlyát a Cs^+ -137 megoszlási hányadosát a szilárd és folyadékfázis között az 1. képlet alapján számítottuk. A számított megoszlási hányadosokat az 1. táblázat ábrázolja.

$$D = \frac{\frac{A_T}{g_T}}{\frac{A_L}{V_L}} = \frac{S_{OL} - S_L}{S_L} \cdot \frac{V_L}{g_T} \quad (1)$$

ahol: A_T = az agyag összes aktivitása (imp./min)
 A_L = az egyensúlyi oldat összes aktivitása (imp./min)
 g_T = az agyag súlya (g)
 V_L = az oldat térfogata (ml)
 S_{OL} = a kiindulási oldat spec. aktivitása (imp./min/ml)
 S_L = az egyensúlyi oldat spec. aktivitása.
 D = a megoszlási hányados

A természetes viszonyok jobb megközelítése céljából vizsgálatokat végeztünk az előzőleg már alkalmazott Ca-preparátumokkal és az elporított és 1 mm-es

1. táblázat

A Cs-137 ion megoszlási hányadosa agyagásványokon

(1) Oldat összetétele	(2) Agyagásvány		
	Montmorillonit	Illit	Kaolinit
1. 0,25 mol CaCl ₂	277	5050	187
2. 0,25 „ CaCl ₂ +0,0012 mol KCl	351	6478	85
3. 0,25 „ CaCl ₂ +0,025 „ KCl	32	304	<5
4. 0,25 „ CaCl ₂ +10 ⁻⁴ „ CsCl	104	75	14
5. 0,25 „ CaCl ₂ +10 ⁻³ „ CsCl	30	11	<5
6. 0,25 „ CaCl ₂ +0,025 „ KCl+10 ⁻⁴ mol CsCl	58	51	<5

szitán átengedett agyagásványokkal úgy, hogy a mintákat egy Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺ és Na⁺ tartalmú oldattal hoztuk a jelölés előtt egyensúlyba. Az oldat összes conc.-ja 0,25 mol/l volt, s ezen belül a CaCl₂ conc. 0,20 mol/l, a MgCl₂ conc. 0,03 mol/l, a KCl conc. 0,0125 mol/l, a NaCl conc. 0,0075 mol/l volt. Az oldattal a megfelelő agyagásvány mintából 50 : 1 arányú szuszpenziót készítettünk, 2^h keresztül ráztuk, majd további 22 órát állni hagytuk, dekantáltuk, s újabb oldattal az eredeti térfogatra egészítettük ki. Ezt négyszer ismételtük, majd az így előkészített oldat 19,5 ml-ét jeleztük 0,5 ml 0,03 μ c aktivitású Cs⁺-137 tartalmú oldattal. A további eljárás az előbbi kísérleteknél alkalmazottal azonos volt. A kapott megoszlási hányadosok a 2. táblázatban vannak összefoglalva.

2. táblázat

A Cs-137 ion megoszlási hányadosa agyagásványon keverékoldatból

(1) Az oldat összetétele	(2) Montmorillonit		(3) Illit		(4) Kaolinit	
	Ca-preparátum	Természetes	Ca-preparátum	Természetes	Ca-preparátum	Természetes
0,25 mol CaCl ₂	277	—	5050	—	187	—
0,25 „ CaCl ₂ +0,025 mol KCl	32	—	304	—	<5	—
0,20 „ CaCl ₂	68,6	31,0	645	156	2,3	<5
0,03 „ MgCl ₂						
0,0125 „ KCl						
0,0075 „ NaCl						
0,20 „ CaCl ₂	42,7	39,0	30	9,3	0,3	0,2
0,03 „ MgCl ₂						
0,0125 „ KCl						
0,0075 „ NaCl						
10 ⁻⁴ „ CsCl						

Az eredmények tárgyalása

Mint az 1. táblázat adatai mutatják, abban az esetben ha a Ca-al telített agyagásvány 0,25 mol CaCl₂ oldattal volt egyensúlyban, s a Cs⁺-137-t hordozó nélkül adtuk a szuszpenzióhoz, a Cs⁺-137 megoszlási hányadosa az

oldat és az agyagásvány között igen nagy. Különösen nagy a megoszlási hányados az illit esetében, ahol 5050, majd utána jóval kisebb nagyságrendi különbséggel a montmorillonit majd végül a kaolinit következik. Kis koncentrációban a K^+ ion (2. sz. kísérlet) a Cs^{+137} ion adszorpciójára lényeges hatást nem gyakorol, amit mutat az, hogy a 2. sz. kísérlet sorozatban kapott megoszlási hányadosok nem térnek el lényegesen az 1. sz. kísérlet sorozatban kapott értékektől. Abban az esetben mikor az oldat $Ca^{++} : K^+$ ion koncentráció aránya 10 : 1 volt (3. sz. kísérlet sorozat) a Cs^{+137} ion adszorpcióját a K^+ ion jelentős mértékben csökkentette. Még erősebb az inaktív Cs^+ ionnak a Cs^{+137} ion adszorpciójára gyakorolt hatása. Így illitnél, ha az oldat $CsCl$ conc.-ja $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l volt, 0,25 ml/l $CaCl_2$ conc. mellett (4. sz. kísérlet), úgy a Cs^{+137} ion megoszlási hányadosa 5050-ről 75-re csökkent. A $CsCl$ conc.-jának tízszeresre való növelése (5. sz. kísérlet) a megoszlási hányadost további jelentős mértékben csökkentette, s ilyen $CsCl$ conc.-nál mért értékek már közel megfelelnek a klasszikus ionkicszerélődés megoszlási hányadosainak. Feltételezve azt, hogy a Cs^+ ion, ionkicszerélődés mellett adszorbeálódik az agyagásvány részecskék felületén, a folyamat reverzibilis s leírható a kation kicszerélődés egyenletével:



$$K = \frac{[Cs]_T^2 \cdot [Ca]_L}{[Cs]_L^2 \cdot [Ca]_T} \quad (2)$$

ahol a T és L indexek a folyadék és szilárd fázist jelölik.
A fenti egyenletből következik:

$$D = \frac{[Cs]_T}{[Cs]_L} = \sqrt{K \frac{[Ca]_T}{[Ca]_L}} \quad (3)$$

A fenti egyenlet alapján számítva a megoszlási hányadosokat, feltételezve azt, hogy a $K=1$, s az agyagásvány Ca^{++} ion koncentrációját egyenlőnek véve azok adszorpciós kapacitásával (montmorillonit: 122 mgeé/100 g; illit: 25 mgeé + 100 g; kaolinit: 7 mgeé/100 g) és 0,25 mcl/l-nek véve az oldat Ca^{++} ion koncentrációját a három agyagásványra a következő megoszlási hányadosokat kapjuk: montmorillonit = 1,56, illit: 0,7; kaolinit: 0,35. Ha ezeket az adatokat összehasonlítjuk az 1. táblázat adataival, úgy láthatjuk, hogy abban az esetben, mikor az oldat $CsCl$ conc.-ja 10^{-3} mol/l volt a kapott megoszlási hányadosok már nagyságrendileg közel vannak a tömeghatás törvényéből a fentiek szerint számított megoszlási hányadosokhoz, míg a hordozó nélküli Cs esetében a megoszlási hányadosok több nagyságrenddel nagyobbak voltak. Érdekes itt megjegyezni azt is, hogy a hordozóval adott Cs esetében a megoszlási hányadosok nagyságrendi sorrendje megegyezett az agyagásványok adszorpciós kapacitásának nagyságrendi sorrendjével:

$D_{\text{montm.}} > D_{\text{illit}} > D_{\text{kaolinit}}$; míg, ha a Cs hordozó nélkül adtuk, s az oldatban csak Ca^{++} , vagy $Ca^{++} + K^+$ ionok voltak, úgy a megoszlási hányadosok sorrendje az agyagásványokon a következő volt:

$$D_{\text{illit}} > D_{\text{montm.}} > D_{\text{kaolinit}}$$

A Ca-preparátumok keverék oldattal hordozónélküli Cs esetében a méret megoszlási hányadosok szintén az illit > montmorillonit > kaolinit sorrendet

mutatják. Összehasonlításuként feltüntettük a táblázatban az előző kísérletek 1. és 3. sz. sorozatában kapott megoszlási hányadosokat. Az adatokból látható, hogy a keverék oldatban Ca -mal telített agyagásványon mért megoszlási hányadosok jóval kisebbek, mint az ugyanezen preparátumokon $0,25 \text{ mol CaCl}_2$ oldat esetében mért megoszlási hányadosok, s nagyságrendileg megegyeznek azokkal az értékekkel, melyeket $0,25 \text{ mol CaCl}_2 + 0,025 \text{ mol KCl}$ oldat esetében kaptunk. Meg kell itt említeni azt is, hogy a keverék oldatban a KCl koncentrációja $0,0125 \text{ mol/l}$ volt. A két megoszlási hányados közötti különbség minden valószínűség szerint a K^+ koncentrációk közötti különbségre vezethető vissza. A természetes agyagásványon keverék oldatban mért megoszlási hányadosok azt mutatják, hogy bizonyos mértékben természetes agyagásványokon kisebb a Cs^+ -137 ion adszorpciója. Ez arra mutat, hogy szükségszerűen a részecskék nagyságának és eloszlásának van szerepük az adszorpció mértékében, azonban hatásuk agyagásványok esetében a kation összetétel és koncentráció hatása mellett elhanyagolható. Ha a Cs^+ iont hordozóval adjuk, úgy keverék oldatok esetében mind a Ca -telített leiszapolt, mind a természetes agyagásvány esetében a Cs^+ -137 ion adszorpciója bizonyos mértékig csökken. Kévéssé figyelhető meg a montmorillonit és erőteljes illit esetében. Meg kell itt jegyeznünk azt, hogy hasonlóan, mint az előző kísérlet sorozatban a hordozóval adott Cs esetében a megoszlási hányadosok nagyságrendi sorrendje megegyezett az adszorpciós kapacitások nagyságrendi sorrendjével, míg hordozónélküli Cs esetében az előző sorozattal megegyezően a Cs^+ -137 adszorpciójának sorrendje illit > montmorillonit > kaolinit volt.

A fenti két kísérleti sorozat eredményei azt mutatják, tehát hogy a Cs^+ ion kis koncentrációban igen erősen adszorbeálódik az agyagásványokon. Adszorpciójának mértékét a K^+ ionok nagyobb koncentrációban jelentősen csökkentik, s igen erős már kis koncentrációban is a Cs^+ ion adszorpció csökkentő hatása. Ezek az adatok alá látszanak támasztani azt a feltevést, hogy a Cs^+ ionok adszorpciója az agyagásványon azok kristályrácsában levő specifikus helyekkel kapcsolatos, melyek a Cs^+ ion konc. növekedésével telítődnek. A K^+ ion adszorpció csökkentő hatása a két ion sokban hasonló sajátásaival magyarázható, ami lehetővé teszi azt, hogy a K^+ adszorpció során bizonyos mértékben a Cs^+ -137 inaktív hordozójának szerepét játssza. Különösen jól kifejezésre jut ez a keverék oldattal végzett vizsgálatok esetében.

Összefoglalás

1. Kálciummal telített agyagásványon a hordozónélküli Cs^+ -137 ion adszorpciója rendkívül nagymértékű, s a megoszlási hányados a kálciumklorid oldat és az agyagásvány között több nagyságrendben eltér a tömeghatás törvényéből számított értéktől.
2. A kálium ion jelenléte kis koncentrációban nem befolyásolja a Cs^+ ion megkötődését, nagyobb koncentrációban csökkenti azt.
3. Ha hordozóként inaktív Cs^+ -ot adunk az oldathoz, az inaktív Cs^+ ion már igen kis koncentrációban erősen lecsökkenti a Cs^+ -137 ion adszorpcióját.
4. A vizsgálati adatok azt mutatják, hogy feltehetően a Cs^+ ion adszorpciója irreverzibilisen az ún. aktív helyek telítődése útján történik. Az aktív helyek telítődése mellett, illetve azután számolnunk kell a klasszikus kicserélődési adszorpcióval.

Érkezett : 1961. július 15.

Irodalom

- [1] EDWARSON, K. et al.: Transport of long-lived fission products in Swedish soils. Sec. U. N. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy A/Conf 15 (P) 177. 1958.
- [2] FOWLER, E. B. & CHRISTENSON, C. W.: Effect of Soil Nutrients on Plant Uptake of Fallout. Science **130**. 1689—1693. 1959.
- [3] FREDRIKSSON, L. & ERIKSSON, B.: Plant uptake of Sr-90 and Cs-137 from soils. Sec. U. N. Int. Conf. Peaceful uses of Atomic Energy A/Conf. 15(P)177. 1958.
- [4] GRAHAM, E. R.: Uptake of waste strontium-90 and cesium-137 by soil and vegetation. Soil Science **86**. 91—97. 1958.
- [5] GULJAKIN, I. V. & JUDINCEVA, E. V.: Posztuplenie v. raszteniia radioaktivnykh produktov i nakoplenie. Izv. Tsz HA (2) 120. 1957.
- [6] KIEFER, H. & HAUSHART, R.: Die Ablagerung von Strontium-90 auf Erdoberfläche. Die Naturwissenschaften **46**. 102—14. 1959.
- [7] KLECHKOVSKY, V. M. & SOKOLOVA, L. N.: The Sorption of Mikroquantities of Strontium and Cesium in Soils. Sec. U.N. Int. Conf. on the Peaceful uses of Atomic Energy A/conf. 15/P/2310. 1958.
- [8] MENZEL, R. G.: Competitive uptake by plants of potassium, rubidium, cesium, and calcium, strontium, barium from soils. Soil Science **77**. 419—426. 1959.
- [9] NISHITA, H. et al: Fixation and Extractability of Fission Products. contaminating Various Soils and Clays. I. Soil Science **81**. 317—326. 1957.
- [10] ROMNEY, E. M. et al: Plant Uptake of Sr-90, γ -91, Ru-106, Cs-137 and Ce-141 from Soils. Soil Science **83**. 369—376. 1957.
- [11] RUSSEL, R. S. & SCHOFIELD, R. K.: The Availability to Plants of Divalent Cations in the Soil. Sec. U. N. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy A/Conf. 15/P/287. 1958.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДОРБЦИИ ИОНА Cs^+ ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ

К. Дараб и Т. Шёнфельд

Научно-Исследовательский Институт Водного Хозяйства, Будапешт и
Институт Неорганической и Физической-Химии Университета, Вена

Резюме

1. Адсорбцию Cs^+ 137, в отличие от иона $Sr-90$, нельзя рассматривать, как обычную обменную адсорбцию. В адсорбции этого элемента важную роль призваны сыграть особенности глинистых минералов, структура их кристаллической решетки. Нами проведены опыты по исследованию адсорбции иона Cs^+ насыщенными кальцием глинистыми минералами и определен коэффициент распределения иона Cs^+ между глинистым минералом и жидкой фазой. Жидкой фазой служил раствор $CaCl_2$, имеющий концентрацию в 0,25 мол/литр, к которому добавляли активный раствор $CsCl_2$, с носителем, калием и инактивным носителем цезия.

2. Исследования адсорбции показали, что адсорбция иона Cs^+ , внесенного без носителя, для всех изучаемых веществ (монтмориллонит, иллит, каолинит) была довольно значительной. Особенно сильно ион Cs^+ адсорбировался кальциевым иллитом, для которого коэффициент распределения иона цезия без носителя между глинистым минералом и жидкой фазой был около 5000, что на несколько порядков величин больше, чем значение коэффициента распределения, вычисленный из классического уравнения обмена.

3. Наличие иона калия в растворе при малой его концентрации не влияло существенно на адсорбцию иона Cs^+ . В том случае, когда концентрация иона калия достигала 10%, имеющейся в растворе концентрации иона кальция, измеренный для Cs^+ 137 коэффициент распределения значительно уменьшился, т. е. наличие иона калия в более высоких концентрациях снизило степень адсорбции иона Cs^+ .

4. Довольно значительное влияние на адсорбцию иона Cs^+ 137 оказал инактивный Cs^+ , добавленный в виде носителя. Так напр., если концентрация иона Cs^+ была 10^{-4} мол/литр, при концентрации иона кальция в 0,25 мол/литр, коэффициент распределения Cs^+ 137 между раствором и глинистым минералом уменьшился до 1/100 той величины, которая получается при использовании Cs^+ 137 без носителя. При увеличении концентрации инактивного Cs^+ еще на один порядок величин, полученный коэффициент распределения примерно соответствует теоретическому значению, вычисленному на основе закона действия массы.

5. Результаты исследований показывают, что для иона Cs⁺ часть адсорбции катионов происходит необратимо, и лишь после окончания необратимой адсорбции, предположительно после насыщения активных мест глинистых минералов, наступает классически известная обменная адсорбция.

Табл. 1. Коэффициент распределения иона Cs⁺ 137 на глинистых минералах. (1) Состав раствора. (2) глинистые минералы.

Табл. 2. Коэффициент распределения иона Cs⁺ 137 на глинистых минералах из смешанных растворов. (1) Состав раствора. (2) Монтмориллонит, Са-препарат и природный. (3) Иллит, Са-препарат и природный. (4) Каолинит, Са-препарат и природный.

Studies on the Adsorption of Cs⁺ on Clay Minerals

K DARAB and T SCHÖNFELD

Research Institute of Water Economy Budapest, and
Department of Inorganic and Physical Chemistry, University of Vienna,

Summary

1. In contrast to the adsorption of the cations of 90-Sr the adsorption of 137-Cs cations on clay minerals is not a simple adsorption of the cation-exchange type. In the latter process, the crystal structure of the clay certainly plays an important role. Experiments were carried out with clays saturated with Ca and the quotients of distribution of Cs⁺ between clay surface and solution were determined. The solution phase in these experiments originally contained 0.25 M CaCl₂ plus the active CsCl₂ with or without KCl and inactive carrier.

Remarkable adsorption of the carrier-free caesium cation was observed on every clay mineral studied (montmorillonit, illit, caolinit). Especially high amounts of Cs⁺ were adsorbed on Ca-illit, with a quotient of distribution of about 5,000. This value is several orders of magnitude higher than that computed from the classical equation for ion distribution between adsorbent and solution in case of simple exchange processes.

3. Low concentrations of potassium cation in the solution did not affect significantly the adsorption of Cs⁺. However, in the case K⁺ concentration was equal to or higher than about 10% of Ca⁺⁺ concentration, a significant decrease was observed in the value of the measured distribution quotient, that is in the adsorption of Cs⁺.

4. Adsorption of 137-Cs⁺ was significantly affected by the addition of inactive Cs⁺ as a carrier. A hundredfold decrease in the distribution quotient was observed when inactive Cs⁺ was added to 137 Cs⁺ to a final concentration of 10⁻⁴M Cs⁺ and measured in the presence of 0.25M Ca⁺⁺. Increasing Cs concentration to about 10⁻³M resulted in a quotient which corresponded to the theoretical computed value based on the law of mass action.

5. It is suggested that the first part of Cs⁺ adsorption on clay minerals is an irreversible process, and only after the saturation of the free places involved in this reaction starts the second well-known classical exchange reaction of ion adsorption.

Table 1. Distribution quotient of the 137-Cs cation on different clay minerals.

(1) Composition of the liquid phase. (2) Clay mineral.

Table 2. Distribution quotient of 137-Cs⁺ between clay minerals and liquid mixtures.

(1) Composition of the liquid phase. (2) Ca-saturated and natural montmorillonit. (3) Ca-saturated and natural illit. (4) Ca-saturated and natural caolinit.